



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118974159 A

(43) 申请公布日 2024.11.15

(21) 申请号 202380030825.5

(22) 申请日 2023.03.24

(30) 优先权数据

2022-059373 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011784 2023.03.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190143 JA 2023.10.05

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本

(72) 发明人 伊藤实沙树 熊谷雄志

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C08L 11/02 (2006.01)

C08F 36/18 (2006.01)

C08F 236/18 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

浸渍成型物、氯丁二烯系聚合物以及浸渍成型物的制造方法

(57) 摘要

本发明旨在提供一种具有充分的断裂拉伸强度,且浸渍成型物体(膜)的手感、制成手套时的穿戴感优异的含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物。根据本发明,提供一种浸渍成型物,其含有氯丁二烯系聚合物,在静张力5gf、温度25°C、应变0.75%、振幅0.15mm的条件下,根据非共振强制振动法进行拉伸动态粘弹性测定时获得的,前述浸渍成型物于频率10Hz区域的储能模量E'为3.2MPa以下,且损失模量E''为0.37MPa以下。

1. 一种浸渍成型物,其含有氯丁二烯系聚合物,  
在静张力5gf、温度25℃、应变0.75%、振幅0.15mm的条件下,根据非共振强制振动法进行拉伸动态粘弹性测定时获得的,所述浸渍成型物于频率10Hz区域的储能模量 $E'$ 为3.2MPa以下,且损失模量 $E''$ 为0.37MPa以下。
2. 根据权利要求1所述的浸渍成型物,其中,  
所述氯丁二烯系聚合物含有来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元。
3. 根据权利要求1或2所述的浸渍成型物,其中,  
将所述浸渍成型物溶解于四氢呋喃,利用凝胶渗透色谱法测定可溶成分时,至少检测到重均分子量3,000~80,000的峰。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的浸渍成型物,其中,  
所述浸渍成型物含有金属氧化物。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的浸渍成型物,  
其为工业/一般家庭用手套、医用手套、气球、导管或靴子。
6. 一种氯丁二烯系聚合物,其中,  
在静张力5gf、温度25℃、应变0.75%、振幅0.15mm的条件下,根据非共振强制振动法进行拉伸动态粘弹性测定时获得的,含有所述氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物于频率10Hz区域的储能模量 $E'$ 为3.2MPa以下,且损失模量 $E''$ 为0.37MPa以下,  
所述浸渍成型物是将含有所述氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物利用浸渍凝固法进行成型,并在150℃下热干燥处理60分钟而得的浸渍成型物。
7. 一种浸渍成型物的制造方法,其是制造含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物的方法,包括:  
成型步骤,将含有根据权利要求6所述的氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物利用浸渍凝固法并使用钙系凝固液进行成型,得到浸渍成型体;以及  
干燥步骤,对获得的浸渍成型体进行热干燥处理,得到浸渍成型物。

## 浸渍成型物、氯丁二烯系聚合物以及浸渍成型物的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物、氯丁二烯系聚合物以及浸渍成型物的制造方法。更详细而言,涉及使用含有氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物得到的浸渍成型物。

### 背景技术

[0002] 氯丁二烯系聚合物作为医用手术手套、医用检查手套、工业用手套、气球、导管、橡胶靴等浸渍成型物形成的浸渍成型产品的材料而被人们所知。

[0003] 就关于氯丁二烯系聚合物柔软性改良的浸渍成型产品用氯丁二烯系聚合物胶乳、以及氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,提出了各种技术。专利文献1中,就浸渍成型产品用途而言,记载了一种聚氯丁二烯胶乳,其含有使氯丁二烯与甲基丙烯酸共聚所得的改性聚氯丁二烯100质量份、水90~150质量份、乳化剂1~5质量份、以及钾离子0.5~2.5质量份,且pH为7~14。专利文献2中,就浸渍成型产品用途而言,记载了一种硫醇改性聚氯丁二烯胶乳,其是使氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚,在聚氯丁二烯的<sup>13</sup>C-固体NMR光谱中,126.2~127.6ppm的峰面积(A)、122.0~126.2ppm的峰面积(B)、129.9~130.3ppm的峰面积(C)为下列通式(I)所示的范围。专利文献3中,就浸渍成型产品用途而言,记载了一种氯丁二烯系聚合物胶乳,其通过含有高分子聚物与低分子聚物,在利用浸渍成型制备的硫化橡胶中,可兼顾优异的柔软性与力学物性。专利文献4中记载了一种氯丁二烯系聚合物胶乳,其通过使氯丁二烯单体与作为异戊二烯橡胶的原料的异戊二烯单体共聚,具有优异的柔软性,且即使在温和的硫化条件下也会展现出机械物性。专利文献5中记载了一种异戊二烯/氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,其通过混合异戊二烯系聚合物胶乳与氯丁二烯系聚合物胶乳,即使不含作为硫化促进剂的二苯基胍系试剂,也会展现出优异的柔软性。专利文献6中记载了一种浸渍成型物,其通过以氯丁二烯系聚合物胶乳为基底混合腈-丁二烯系聚合物(NBR)胶乳、异戊二烯系聚合物胶乳,展现出优异的机械特性。

[0004] [数1]

$$[0005] \quad \frac{4.0}{100} \leq \frac{A}{B-C} \leq \frac{5.8}{100} \quad \dots (I)$$

[0006] [现有技术文件]

[0007] [专利文献]

[0008] [专利文献1]日本特开2014-114342号公报

[0009] [专利文献2]国际公开第2019/009038号

[0010] [专利文献3]日本特开2019-143002号公报

[0011] [专利文献4]国际公开第2021-132460号

[0012] [专利文献5]日本特表2017-508840号公报

[0013] [专利文献6]日本特开2020-189963号公报

## 发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 作为浸渍成型产品,含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物已广泛使用于手套、气球、靴子、导管等用途。另一方面,尤其医用橡胶手套用途中,倾向于寻求与使用天然橡胶、聚异戊二烯所得的浸渍成型物同样优异的机械特性,而且,期望开发一种含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,其可改善浸渍成型物(浸渍成型膜)的手感、制成手套时的穿戴感(贴合感)。

[0016] 因此,本发明旨在提供一种含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,其具有充分的断裂拉伸强度,且浸渍成型物(膜)的手感、制成手套时的穿戴感优异。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 即,根据本发明,提供一种浸渍成型物,其含有氯丁二烯系聚合物,在静张力5gf、温度25℃、应变0.75%、振幅0.15mm的条件下,根据非共振强制振动法进行拉伸动态粘弹性测定时获得的,前述浸渍成型物于频率10Hz区域的储能模量 $E'$ 为3.2MPa以下,且损失模量 $E''$ 为0.37MPa以下。

[0019] 以下,例示本发明的各种实施方式。以下所示的实施方式可相互组合。

[0020] 优选地,该氯丁二烯系聚合物含有来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元。

[0021] 优选地,将该浸渍成型物溶解于四氢呋喃,利用凝胶渗透色谱法测定可溶成分时,至少检测到重均分子量3,000~80,000的峰。

[0022] 优选地,前述浸渍成型物至少含有金属氧化物。

[0023] 优选地,前述浸渍成型物为工业/一般家庭用手套、医用手套、气球、导管或靴子。

[0024] 根据本发明的另一方面,提供一种氯丁二烯系聚合物,其中,

[0025] 在静张力5gf、温度25℃、应变0.75%、振幅0.15mm的条件下,根据非共振强制振动法进行拉伸动态粘弹性测定时获得的,前述氯丁二烯系聚合物浸渍成型物于频率10Hz区域的储能模量 $E'$ 为3.2MPa以下,且损失模量 $E''$ 为0.37MPa以下,

[0026] 前述浸渍成型物是将含有前述氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物利用浸渍凝固法进行成型,并在150℃下热干燥处理60分钟而得的浸渍成型物。

[0027] 根据本发明的另一方面,提供一种浸渍成型物的制造方法,其是制造含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物的方法,包括:成型步骤,将含有氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物利用浸渍凝固法并使用钙系凝固液进行成型,得到浸渍成型体;以及干燥步骤,对获得的浸渍成型体进行热干燥处理,得到浸渍成型物。

[0028] 此外,在本发明中,“JIS”是指日本工业标准(Japanese Industrial Standards)。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明,提供一种含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,其具有充分的断裂拉伸强度,且浸渍成型物(膜)的手感、制成手套时的穿戴感优异。

## 具体实施方式

[0031] 以下,对用于实施本发明的方式进行详细地说明。另外,本发明并不限定于以下说明的实施方式。

[0032] 1. 氯丁二烯系聚合物

[0033] 首先,针对本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物进行说明。

[0034] 本实施方式记载的氯丁二烯系聚合物是含有来自2-氯-1,3-丁二烯(以下,也称为氯丁二烯)的单体单元的聚合物。另外,本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物也可为氯丁二烯和可与氯丁二烯共聚的其他单体的共聚物,作为其他单体,可列举1-氯-1,3-丁二烯、2,3-二氯-1,3-丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、甲基丙烯酸、丙烯腈、硫等,其他单体也可并用它们中的2种以上。本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物优选含有来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元。本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物可不含硫,本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物也可为在主链中不具有源自硫的-S-S-结构的聚合物。

[0035] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物可通过混合2种以上不同的氯丁二烯系聚合物来获得。氯丁二烯系聚合物优选包含选自自由氯丁二烯(2-氯-1,3-丁二烯)的均聚物、氯丁二烯与1-氯-1,3-丁二烯的共聚物、氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物、以及氯丁二烯与1-氯-1,3-丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物组成的群组中的至少一种,更优选包含氯丁二烯均聚物、以及氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物中的至少一种。

[0036] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物,将氯丁二烯系聚合物胶乳组合体中所含的氯丁二烯系聚合物设为100质量%时,可含有50~100质量%的来自氯丁二烯的单体单元,优选含有70~100质量%。来自氯丁二烯的单体单元的含量例如为50、55、60、65、70、75、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0037] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物,将氯丁二烯系聚合物胶乳组合体中所含的氯丁二烯系聚合物设为100质量%时,可含有0~30质量%的来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元。来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元的含量例如为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0038] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物也可含有来自氯丁二烯的单体单元以及来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元。此时,将氯丁二烯系聚合物中所含的来自氯丁二烯的单体单元与来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元的合计设为100质量%时,氯丁二烯系聚合物优选含有0~30质量%的来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的单体单元,更优选含有5~25质量%。

[0039] 此外,氯丁二烯系聚合物为2种以上不同的氯丁二烯系聚合物的混合物时,各单体单元的含量是指氯丁二烯系聚合物胶乳组合体中所含的全部氯丁二烯系聚合物中各单体单元的合计。

[0040] 就本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物,将氯丁二烯系聚合物胶乳组合体中所含的氯丁二烯系聚合物设为100质量%时,氯丁二烯系聚合物胶乳组合体中所含的硫改性氯丁二烯系聚合物的含量优选为20质量%以下。硫改性氯丁二烯系聚合物的含量例如为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物也可不含硫改性氯丁二烯系聚合物。

[0041] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物,优选在利用凝胶渗透色谱法测定氯丁

二烯系聚合物中可溶于四氢呋喃的溶胶成分时获得的分子量分布中,检测到重均分子量为3,000~80,000的峰。在重均分子量为3,000~80,000的范围内检测到的峰的峰位置例如为3,000、4,000、5,000、6,000、7,000、8,000、9,000、10,000、11,000、12,000、13,000、14,000、15,000、16,000、17,000、18,000、19,000、20,000、21,000、22,000、23,000、24,000、25,000、26,000、27,000、28,000、29,000、30,000、35,000、40,000、50,000、60,000、70,000、80,000,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0042] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物可为2种以上不同的氯丁二烯系聚合物的混合物,优选含有重均分子量为3,000~80,000的氯丁二烯系聚合物。

[0043] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物还可含有重均分子量为500,000~1,500,000的氯丁二烯系聚合物。即,本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物可在利用凝胶渗透色谱法测定氯丁二烯系聚合物中可溶于四氢呋喃的溶胶成分时获得的分子量分布中,检测到重均分子量为500,000~1,500,000的峰。在重均分子量为500,000~1,500,000的范围内检测到的峰的峰位置例如为500,000、600,000、700,000、800,000、900,000、1,000,000、1,200,000、1,300,000、1,500,000,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0044] 氯丁二烯系聚合物中可溶于四氢呋喃的溶胶成分的分子量分布可通过利用凝胶渗透色谱法(GPC)进行重均分子量测定来获得。GPC的测定条件可如实施例所记载。氯丁二烯系聚合物的重均分子量可通过调整各氯丁二烯系聚合物的聚合中链转移剂的种类及量等配方、聚合温度、聚合时间、聚合转化率等来控制。另外,如后述,通过调整氯丁二烯系聚合物的重均分子量、具有不同重均分子量的氯丁二烯系聚合物的调配比,可调整储能模量 $E'$ 、损失模量 $E''$ 、以及断裂拉伸强度。

[0045] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物,优选在利用凝胶渗透色谱法测定氯丁二烯系聚合物中可溶于四氢呋喃的溶胶成分时获得的分子量分布中,检测到重均分子量为3,000~80,000的峰以及重均分子量为500,000~1,000,000的峰。即,本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物优选含有重均分子量为3,000~80,000的氯丁二烯系聚合物以及重均分子量为500,000~1,500,000的氯丁二烯系聚合物。

[0046] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物,将氯丁二烯系聚合物设为100质量%时,优选含有5~40质量%的重均分子量为3,000~80,000的氯丁二烯系聚合物。本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物,将氯丁二烯系聚合物设为100质量%时,例如可含有5、10、15、20、25、30、35、40质量%的重均分子量为5,000~50,000的氯丁二烯系聚合物,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0047] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物,将氯丁二烯系聚合物设为100质量%时,优选含有60~95质量%的重均分子量为500,000~1,500,000的氯丁二烯系聚合物。本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物,将氯丁二烯系聚合物设为100质量%时,例如可含有60、65、70、75、80、85、90、95质量%的重均分子量为500,000~1,500,000的氯丁二烯系聚合物,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0048] 通过将具有不同重均分子量的氯丁二烯系聚合物的含有率调整为上述数值范围内,可更适当地调整储能模量以及损失模量。

[0049] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物,在静张力5gf、温度25℃、应变0.75%、振幅0.15mm的条件下,根据非共振强制振动法进行拉伸动态粘弹性测定时获得的,含有前

述氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物于频率10Hz区域的储能模量 $E'$ 为3.2MPa以下,且损失模量 $E''$ 为0.37MPa以下。

[0050] 此处,前述浸渍成型物是将含有前述氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物利用浸渍凝固法进行成型,并在150℃下热干燥处理60分钟而得的浸渍成型物。即,含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,可为将包含含有氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物胶乳的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物利用浸渍凝固法进行浸渍成型,并将获得的浸渍成型体在150℃下热干燥处理60分钟而得的浸渍成型物。另外,浸渍成型物可含有氯丁二烯系聚合物作为基础聚合物,将该浸渍成型物设为100质量%时,可含有70质量%以上的氯丁二烯系聚合物,优选含有80质量%以上,更优选含有90质量%以上。将浸渍成型物设为100质量%时,浸渍成型物中氯丁二烯系聚合物的含有率例如为70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、100质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0051] 含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物的储能模量 $E'$ 为3.2MPa以下,更优选为3.0以下。储能模量 $E'$ 例如为3.2、3.1、3.0、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4、2.3、2.2、2.1、2.0、1.9、1.8、1.7、1.6、1.5MPa,也可为此处所例示的任意数值之间的范围内。

[0052] 含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物的损失模量 $E''$ 为0.37MPa以下,更优选为0.35以下。损失模量 $E''$ 例如为0.37、0.35、0.33、0.32、0.31、0.30、0.29、0.28、0.27、0.26、0.25、0.24、0.23、0.22、0.21、0.20、0.19、0.18MPa,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0053] 含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物的储能模量 $E'$ 及损失模量 $E''$ ,可通过调整浸渍成型物中所含的氯丁二烯系聚合物的种类(重均分子量及所含单体单元的种类与含有率等)以及量等来控制。另外,浸渍成型物的储能模量 $E'$ 以及损失模量 $E''$ 的测定方法如后述,可利用实施例等记载的方法测定。

[0054] 就本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物,含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物根据JIS K6251测得的断裂拉伸强度例如为17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40MPa,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0055] 含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物的断裂拉伸强度可通过调整浸渍成型物中所含的氯丁二烯系聚合物的种类(重均分子量及所含单体单元的种类与含有率等)以及量等来控制。此外,断裂拉伸强度的测定方法可如实施例所记载。

[0056] 2. 氯丁二烯系聚合物胶乳

[0057] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物胶乳含有本发明的氯丁二烯系聚合物。另外,本发明的一实施方式的浸渍成型物可使用含有氯丁二烯系聚合物胶乳的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物来获得。氯丁二烯系聚合物胶乳可为氯丁二烯系聚合物分散于水中而得的胶乳,也可为选自由氯丁二烯的均聚物、氯丁二烯与1-氯-1,3-丁二烯的共聚物、氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物、以及氯丁二烯与1-氯-1,3-丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物组成的群组中的至少一种分散于水中而得的胶乳,也可为氯丁二烯的均聚物、或氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚物分散于水中而得的胶乳。

[0058] 3. 氯丁二烯系聚合物胶乳的制造方法

[0059] 然后,对用于获得本发明的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物

胶乳组合中所含的氯丁二烯系聚合物胶乳的制造方法进行说明。

[0060] 氯丁二烯系聚合物胶乳的制造方法可包括使含有氯丁二烯的单体聚合而获得氯丁二烯系聚合物胶乳的聚合步骤。另外,氯丁二烯系聚合物胶乳的制造方法还可具有将具有不同重均分子量的2种以上的氯丁二烯系聚合物胶乳进行混合的混合步骤。

[0061] 聚合步骤中,单体包含氯丁二烯,也可包含可与氯丁二烯共聚的其他单体。作为可与氯丁二烯共聚的其他单体,可列举1-氯-1,3-丁二烯、2,3-二氯-1,3-丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、甲基丙烯酸、丙烯腈、硫等。单体也可包含氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯。

[0062] 优选调整各单体的种类及加入量,以使获得的氯丁二烯系聚合物中各单体单元的含有率落在上述数值范围内。作为一例,氯丁二烯系聚合物胶乳中所含的氯丁二烯系聚合物的2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚量,相对于氯丁二烯系聚合物中所含的氯丁二烯单体与2,3-二氯-1,3-丁二烯的合计100质量%,可为0~30质量%的范围,此时,乳化聚合开始前的2,3-二氯-1,3-丁二烯的加入量优选相对于氯丁二烯单体与2,3-二氯-1,3-丁二烯单体的合计100质量份为0~30质量份的范围。从控制聚合的观点出发,相对于氯丁二烯单体与2,3-二氯-1,3-丁二烯单体的合计100质量份,2,3-二氯-1,3-丁二烯的加入量更优选为5~25质量份。

[0063] 制造氯丁二烯系聚合物时,利用乳化聚合、溶液聚合、悬浮聚合、块状聚合等聚合方法将原料单体进行聚合。这些聚合方法中,优选为乳化聚合,其具有容易控制,容易从聚合结束溶液中取出聚合物,聚合速度较快等各种优点。

[0064] 乳化聚合是自由基聚合的一种,是将原料单体与链转移剂、水、碱(例如,氢氧化钾、氢氧化钠等金属氢氧化物)、乳化剂(分散剂)、还原剂(例如亚硫酸氢钠)、聚合引发剂 etc 一起投入反应罐中进行聚合的方法。

[0065] 乳化聚合时使用的链转移剂的种类没有特别限定,例如可使用正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇等长链烷基硫醇类、二异丙基黄原二硫化物、二乙基黄原二硫化物等二烷基黄原二硫化物类、碘仿等氯丁二烯的乳化聚合中常用的公知链转移剂。链转移剂优选为长链烷基硫醇类,更优选为正十二烷基硫醇。

[0066] 通过调整链转移剂的种类及量,可调整获得的氯丁二烯系聚合物胶乳的重均分子量。

[0067] 作为一例,为了得到含有重均分子量500,000以上的氯丁二烯系聚合物的胶乳,即,为了得到在分子量分布中检测到重均分子量为500,000以上的峰的氯丁二烯系聚合物胶乳,乳化聚合开始前的链转移剂的加入量优选相对于单体100质量份(例如,氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的合计100质量份)为0.01质量份以上。从获得检测到重均分子量为500,000以上的峰的氯丁二烯系聚合物胶乳的观点出发,链转移剂的加入量更优选为0.02~0.05质量份,例如为0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09质量份、低于0.10质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。链转移剂、特别是长链烷基硫醇类的加入量为0.01质量份以上的话,胶乳的储藏稳定性进一步提高,加入量低于0.10质量份,尤其低于0.05质量份的话,甲苯不溶分变多,含有获得的氯丁二烯系聚合物胶乳的浸渍成型物的断裂强度变高。

[0068] 另外,为了得到含有重均分子量3,000~80,000的氯丁二烯系聚合物的胶乳,即,为了得到在分子量分布中检测到重均分子量为3,000~80,000的峰的氯丁二烯系聚合物胶

乳,乳化聚合开始前的链转移剂的加入量优选相对于单体100质量份为0.5~10.0质量份。此时,加入量例如为0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0069] 乳化剂可列举阴离子性乳化剂、非离子性乳化剂等。作为阴离子性乳化剂,可列举:牛脂脂肪酸钾、部分氢化牛脂脂肪酸钾、油酸钾、油酸钠等脂肪酸盐;松香酸钾、松香酸钠、氢化松香酸钾、氢化松香酸钠等树脂酸盐;十二烷基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐; $\beta$ -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐等。作为非离子性乳化剂,可列举聚乙二醇酯型乳化剂、聚乙烯醇等。其中,优选为阴离子性乳化剂,优选为树脂酸盐,优选为松香酸及松香酸盐等松香酸类,更优选为选自由松香酸钾及松香酸钠组成的群组中的至少一种。这些乳化剂可单独使用1种或将2种以上组合使用。乳化剂的使用量相对于单体100质量份优选为1.0~6.5质量份。

[0070] 乳化聚合中使用的乳化剂优选含有阴离子性乳化剂,更优选含有树脂酸盐,特别是松香酸类,通过使用松香酸类,可防止与基础氯丁二烯系聚合物胶乳掺配时橡胶固体成分的凝聚、pH变动。松香酸类包含歧化松香酸、共轭树脂酸、歧化松香酸的碱金属盐、共轭树脂酸的碱金属盐等。

[0071] 另外,本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物胶乳的制造方法中,除了松香酸类之外,也可并用其他常用的乳化剂、脂肪酸类。作为其他乳化剂,例如优选含有阴离子性乳化剂,除了上述阴离子性乳化剂以外,还可列举芳香族亚磺酸福尔马林缩合物的金属盐、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钾、烷基二苯醚磺酸钠、烷基二苯醚磺酸钾、聚氧乙烯烷基醚磺酸钠、聚氧丙烯烷基醚磺酸钠、聚氧乙烯烷基醚磺酸钾、聚氧丙烯烷基醚磺酸钾等。

[0072] 松香酸以外的阴离子性乳化剂的含量,优选相对于氯丁二烯系聚合物胶乳中所含的氯丁二烯系聚合物100质量%为0.2~1.0质量%。因此,乳化聚合开始前的松香酸以外的阴离子性乳化剂的加入量优选相对于单体(例如,氯丁二烯与2,3-二氯-1,3-丁二烯的合计)100质量份为0.2~0.9质量份的范围内。

[0073] 乳化聚合开始时的水性乳化液的pH优选为10.5~13.5。水性乳化液是指乳液聚合即将开始之前的链转移剂、单体(氯丁二烯、2,3-二氯-1,3-丁二烯等)的混合液,也包括通过稍后添加或分次添加各成分来改变组成的情况。乳化聚合开始时的水性乳化液的pH为10.5以上的话,可更稳定地控制聚合反应。pH为13.5以下的话,可抑制聚合期间粘度的过度增加,并可更稳定地控制聚合反应。

[0074] 乳化聚合的聚合温度优选为5~55℃的范围内。为5℃以上的话,乳化液不会冻结,为55℃以下的话,氯丁二烯单体不会蒸发或沸腾,而较优选。

[0075] 作为聚合引发剂,可使用通常的自由基聚合中使用的过硫酸钾、过氧化苯甲酰、过硫酸铵、以及过氧化氢等。

[0076] 聚合转化率优选为50~95%的范围。通过添加聚合终止剂来终止聚合反应。聚合转化率为50%以上的话,甲苯不溶分容易增加,获得的浸渍成型膜的强度容易变高。另外,在生产成本方面也具有优势。聚合转化率低于95%的话,可避免因未反应的单体减少而引起的聚合反应性降低,并可避免生产性降低。

[0077] 作为聚合终止剂,例如有二乙基羟胺、硫代二苯胺、4-叔丁基邻苯二酚、2,2'-亚甲基双-4-甲基-6-叔丁基苯酚等。乳化聚合结束后未反应的单体可利用减压蒸馏等常规方法

除去。

[0078] 另外,通过本发明的一实施方式的制造方法获得的氯丁二烯系聚合物胶乳中,在不损及本发明效果的范围内,可在聚合后任意添加冷冻稳定剂、乳化稳定剂、粘度调节剂、抗氧化剂、防腐剂等。

[0079] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物胶乳的制造方法,在上述聚合步骤之后还可包括将具有不同重均分子量的2种以上的氯丁二烯系聚合物胶乳进行混合的混合步骤。混合步骤中,可通过公知的方法将2种以上的氯丁二烯系聚合物胶乳混合。混合步骤中,例如可通过使用桨叶以30~300rpm搅拌混合20秒~3分钟,作为一例,以100rpm搅拌混合2分钟,来获得氯丁二烯系聚合物胶乳。

[0080] 4. 氯丁二烯系聚合物胶乳组合物

[0081] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物包含含有本发明的氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物胶乳。本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物,除了氯丁二烯系聚合物胶乳以外,还可含有金属氧化物、抗氧化剂、以及其他必要的试剂。氯丁二烯系聚合物胶乳组合物可含有的金属氧化物、抗氧化剂、以及其他必要的试剂的种类及调配量等,在后面作为浸渍成型物可含有的成分进行叙述。

[0082] 5. 氯丁二烯系聚合物胶乳组合物的制造方法

[0083] 氯丁二烯系聚合物胶乳组合物的制造方法可包括将含有氯丁二烯系聚合物胶乳、金属氧化物、抗氧化剂、以及其他必要试剂的原料进行混合的原料混合步骤。

[0084] 混合步骤中,可预先制备含有金属氧化物、抗氧化剂、以及其他必要试剂的水分散液,再将氯丁二烯系聚合物胶乳与水分散液混合。

[0085] 混合步骤可利用球磨机等公知的混合装置进行。

[0086] 6. 浸渍成型物(浸渍成型膜·薄膜)

[0087] 本发明的一实施方式的浸渍成型物是使用含有上述氯丁二烯系聚合物胶乳的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物得到的。本实施方式的浸渍成型体可将前述氯丁二烯系聚合物胶乳组合物单独或与其他氯丁二烯系聚合物胶乳组合物掺配后进行浸渍成型而得到,本发明的浸渍成型物可为通过将包含含有氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物胶乳的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物利用浸渍凝固法进行浸渍成型而得的浸渍成型体在150℃下热干燥处理60分钟得到的浸渍成型物。本发明的浸渍成型物,其储能模量、损失模量的值低,且断裂拉伸强度等机械特性优异。该浸渍成型物可适合用作工业/一般家用手套、医用手套、气球、导管以及靴子。

[0088] 本发明的浸渍成型物可具有上述氯丁二烯系聚合物胶乳中所含的成分。另外,浸渍成型物可含有氯丁二烯系聚合物作为基础聚合物,将该浸渍成型物设为100质量%时,可含有70质量%以上的氯丁二烯系聚合物,优选含有80质量%以上,更优选含有90质量%以上。将浸渍成型物设为100质量%时,浸渍成型物中氯丁二烯系聚合物的含有率例如为70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、100质量%,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0089] 含有本发明的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,无论是否添加硫化剂及硫化促进剂,均具有优异的手感,制成手套时具有优异的穿戴感。另外,本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物可不含硫化剂及硫化促进剂,也可不含硫以及秋兰姆系、二硫代

氨基甲酸盐系、硫脲系、胍系、黄原酸盐系、噻唑系等硫化促进剂。以下,对本发明的浸渍成型物可含有的成分进行详细描述。

#### [0090] 6.1金属氧化物

[0091] 本发明的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物可含有金属氧化物。

[0092] 用于获得该浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物中所含的金属氧化物没有特别限制,可列举氧化锌、氧化铅、四氧化三铅、氧化镁、氧化铝、氧化铁、氧化铍、氧化钛等。金属氧化物优选含有氧化锌。氧化锌通常被认为作为氯丁二烯系聚合物的脱氯原子的补充剂而发挥功能。另外,这些金属氧化物可单独使用1种,也可将2种以上混合使用。

[0093] 相对于用于获得该浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物中所含的氯丁二烯系聚合物胶乳的固体成分100质量份,金属氧化物的添加量优选为0.5~15.0质量份。金属氧化物的添加量为0.5质量份以上的话,由于聚合物之间的交联效果,可预见断裂强度的提高。金属氧化物的添加量为15.0质量份以下的话,可获得柔软性优异的浸渍成型物。另外,从获得的浸渍成型物的柔软性与断裂强度的物性平衡的观点出发,金属氧化物的添加量更优选为0.5~5.0质量份。

#### [0094] 6.2抗氧化剂

[0095] 本发明的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物也可含有抗氧化剂。

[0096] 抗氧化剂没有特别限制,可使用酚系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、耐热抗氧化(老化)剂、耐臭氧抗氧化剂等。获得的浸渍成型物用于医用手套用途时,从浸渍成型物的色调、质感、卫生性的观点出发,可使用酚系抗氧化剂。尤其受阻酚系抗氧化剂的上述效果较强。作为受阻酚系抗氧化剂,例如可列举2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚丁基(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物、2,5'-二-叔丁基对苯二酚、2,5'-二-叔戊基对苯二酚。其中,通常从可分散于水系材料的观点出发,优选为对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物。另外,这些化合物可单独使用1种,也可将2种以上混合使用。

[0097] 相对于用于获得该浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物中所含的氯丁二烯系聚合物胶乳的固体成分100质量份,抗氧化剂的添加量优选为0.5~10.0质量份。抗氧化剂的添加量例如为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。抗氧化剂的添加量为0.5质量份以上的话,可获得抑制浸渍成型物的色调变化的效果。抗氧化剂的添加量为10.0质量份以下的话,可确保氯丁二烯系聚合物胶乳组合物的稳定性。另外,从获得的浸渍成型物的柔软性与断裂强度的物性平衡的观点出发,抗氧化剂的添加量更优选为0.5~5.0质量份。

#### [0098] 6.3硫化剂及硫化促进剂

[0099] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物也可含有硫化剂及/或硫化促进剂。另外,用于获得该浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物也可不含硫以及上述秋兰姆系、二硫代氨基甲酸盐系、硫脲系、胍系、黄原酸盐系、噻唑系等硫化促进剂。即,氯丁二烯系聚合物胶乳组合物包括含有硫化剂但不含硫化促进剂者、不含硫化剂但含有硫化促进剂者、含有硫化剂及硫化促进剂者、不含硫化剂及硫化促进剂者。是否调配硫化剂及硫化促进剂可根据预期的浸渍成型物来决定。

[0100] 作为硫化剂,例如可列举硫等,但不限于此。相对于氯丁二烯系聚合物胶乳组合物

中所含的氯丁二烯系聚合物胶乳的固体成分100质量份,硫化剂的添加量可为0~10.0质量份。硫化剂的添加量例如为0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10质量份,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0101] 硫化促进剂是指在原料橡胶的硫化时,以与硫化剂作用而增大硫化速度,并缩短硫化时间、降低硫化温度、减少硫化剂、改善硫化橡胶物性为目的而添加的试剂,通常是指促进硫磺硫化反应的试剂。

[0102] 作为氯丁二烯系聚合物胶乳的硫化中常用的硫化促进剂,可列举秋兰姆系、二硫代氨基甲酸盐系、硫脲系、胍系、黄原酸盐系、噻唑系等,但不限于此。这些可单独使用1种或视需要将2种以上组合使用。

[0103] 作为秋兰姆系硫化促进剂,可列举二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆、一硫化四甲基秋兰姆、四硫化二(五亚甲基)秋兰姆等。

[0104] 作为二硫代氨基甲酸盐系硫化促进剂,可列举二丁基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸锌、N-五亚甲基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸铜、二甲基二硫代氨基甲酸铁(III)、二乙基二硫代氨基甲酸碲等,特别优选使用二丁基二硫代氨基甲酸锌。

[0105] 作为硫脲系硫化促进剂,可列举亚乙基硫脲、N,N'-二乙基硫脲、三甲基硫脲、N,N'-二苯基硫脲等。

[0106] 作为胍系硫化促进剂,可列举1,3-二苯基胍、1,3-二邻甲苯基胍、1-邻甲苯基双胍、二邻苯二酚硼酸盐的二邻甲苯基胍盐等。

[0107] 作为黄原酸盐系硫化促进剂,可列举丁基黄原酸锌、异丙基黄原酸锌等。

[0108] 作为噻唑系硫化促进剂,可列举2-巯基苯并噻唑、二硫化二-2-苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑锌盐、2-巯基苯并噻唑的环己基胺盐、2-(4'-吗啉基二硫代)苯并噻唑等。

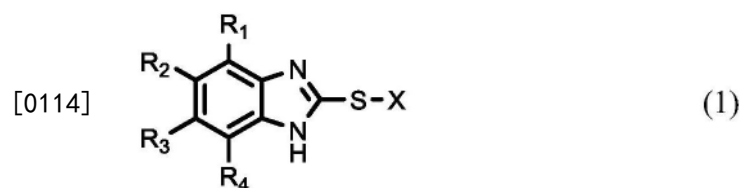
[0109] 相对于氯丁二烯系聚合物胶乳组合物中所含的氯丁二烯系聚合物胶乳的固体成分100质量份,硫化促进剂的添加量可为0~5.0质量份。硫化促进剂的添加量例如为0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0110] 6.4其他试剂(芳香杂环系化合物)

[0111] 本发明的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,可在氯丁二烯系聚合物中含有芳香杂环系化合物。

[0112] 用于获得该浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物中所含的芳香杂环系化合物可由化学式(1)表示,具有苯并咪唑结构。此外,具有该结构的化合物有时在橡胶组合物的调配中主要用作次级抗老化剂。

[0113] [化1]



[0115] 化学式(1)中,巯基的X表示氢原子或金属原子。可以是X为氢原子并具有硫醇基的

基团。另外, X也可作为金属原子, 金属原子可列举锌、钠、铜、镍、碲, 其中, 优选为锌。

[0116] 化学式(1)中的 $R_1 \sim R_4$ 各自表示氢原子、也可具有取代基的烷基、也可具有取代基的醚基、硝基、氨基、羧基。 $R_1 \sim R_4$ 各自可相同也可不同。另外, 芳香杂环系化合物可单独使用1种, 也可将2种以上混合使用。

[0117] 作为芳香杂环系化合物, 例如可列举2-巯基苯并咪唑、5-甲基-2-巯基苯并咪唑、4-甲基-2-巯基苯并咪唑、5-甲氧基-2-巯基苯并咪唑、4-甲氧基-2-巯基苯并咪唑、5-硝基-2-巯基苯并咪唑、5-氨基-2-巯基苯并咪唑、5-羧基-2-巯基苯并咪唑、或2-巯基苯并咪唑的锌盐等。其中, 优选为2-巯基苯并咪唑、5-甲基-2-巯基苯并咪唑、4-甲基-2-巯基苯并咪唑、5-甲氧基-2-巯基苯并咪唑、4-甲氧基-2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑的锌盐。

[0118] 芳香杂环系化合物的添加量, 相对于氯丁二烯系聚合物胶乳组合中所含的氯丁二烯系聚合物胶乳的固体成分100质量份, 优选为0.2~10.0质量份。芳香杂环系化合物的添加量例如为0.2、0.3、0.4、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0质量份, 也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。添加量为0.2质量份以上的话, 使用该组合而得的浸渍成型物可展现非常高的断裂强度。添加量为10.0质量份以下的话, 可确保氯丁二烯系聚合物胶乳组合物的稳定性。另外, 从获得的浸渍成型物的柔软性与断裂强度的物性平衡的观点出发, 添加量更优选为0.3~5.0质量份。

[0119] 6.5浸渍成型物的特性

[0120] 本发明的一实施方式的浸渍成型物, 将浸渍成型物制成条状试验片(宽度:4.5mm、长度:30mm), 在静张力5gf、温度25℃、应变0.75%(振幅:0.15mm)的条件下, 根据非共振强制振动法进行拉伸动态粘弹性测定(夹头间:20mm)时的, 于频率10Hz区域的储能模量 $E'$ 为3.2MPa以下, 更优选为3.0MPa以下。储能模量例如为3.2、3.1、3.0、2.9、2.8、2.7、2.6、2.5、2.4、2.3、2.2、2.1、2.0、1.9、1.8、1.7、1.6、1.5MPa, 也可为此处所例示的任意数值之间的范围内。

[0121] 本发明的浸渍成型物, 将浸渍成型物制成条状试验片(宽度:4.5mm、长度:30mm), 在静张力5gf、温度25℃、应变0.75%(振幅:0.15mm)的条件下, 根据非共振强制振动法进行拉伸动态粘弹性测定(夹头间:20mm)时的, 于频率10Hz区域的损失模量 $E''$ 为0.37MPa以下, 更优选为0.35MPa以下。损失模量 $E''$ 例如为0.37、0.35、0.33、0.32、0.31、0.30、0.29、0.28、0.27、0.26、0.25、0.24、0.23、0.22、0.21、0.20、0.19、0.18MPa, 也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0122] 储能模量 $E'$ 以及损失模量 $E''$ 这两种物性会影响作为该浸渍成型物主要用途的手套用途中的手感、穿戴感, 通过使储能模量 $E'$ 成为上述上限以下, 并且使损失模量 $E''$ 成为上述上限以下, 可制成手感优异、成型为手套形状时的穿戴感优异的浸渍成型物。

[0123] 本发明的浸渍成型物根据JIS K6251测得的断裂强度优选为17MPa以上。特别是手术用手套用途中的ASTM规格“D3577”中规定断裂强度为17MPa以上, 若为20MPa, 则可以显示出更充分的机械特性。由上可知, 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物具有充分的断裂拉伸强度, 且浸渍成型物(膜)的手感、制成手套时的穿戴感优异。

[0124] 该浸渍成型物含有氯丁二烯系聚合物, 还可含有抗氧化剂、金属氧化物。另外, 上述浸渍成型物也可含有硫化剂、硫化促进剂以及其他试剂。浸渍成型物的制造方法、以及储能模量 $E'$ 、损失模量 $E''$ 、断裂强度的测定方法可如实施例所记载。

[0125] 另外,如上所述,含有氯丁二烯系聚合物胶乳组合物的浸渍成型物的储能模量 $E'$ 、损失模量 $E''$ 、断裂强度可通过调整氯丁二烯系聚合物胶乳组合物调配的种类及量、以及所使用的氯丁二烯系聚合物胶乳的聚合配方/条件、浸渍成型物制作中的热干燥处理条件等、以及调整重均分子量、交联度来控制。

[0126] 6.6浸渍成型物的重均分子量

[0127] 本发明的一实施方式的浸渍成型物,在利用凝胶渗透色谱法测定浸渍成型物中可溶于四氢呋喃的溶胶成分所得的分子量分布中,可具有重均分子量为3,000~80,000的峰,峰的重均分子量优选为5,000~50,000。

[0128] 上述分子量分布中,峰的重均分子量为上述下限以上的话,可获得更优异的断裂强度。从获得更良好的浸渍成型体的观点出发,峰的重均分子量可为10,000以上、或15,000以上。

[0129] 上述分子量分布中,峰的重均分子量为上述上限以下的话,可获得更优异的柔软性。从容易获得更优异的柔软性的观点出发,氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物的峰的重均分子量可为80,000以下、70,000以下、50,000以下、或30,000以下。

[0130] 峰的重均分子量例如为3,000、4,000、5,000、6,000、7,000、8,000、9,000、10,000、11,000、12,000、13,000、14,000、15,000、16,000、17,000、18,000、19,000、20,000、21,000、22,000、23,000、24,000、25,000、26,000、27,000、28,000、29,000、30,000、35,000、40,000、50,000、60,000、70,000、80,000,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0131] 本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物优选在上述分子量分布中具有上述范围的峰。

[0132] 根据本发明的一实施方式的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,通过具有上述分子量分布,可获得动态粘弹性测定中的储能模量 $E'$ 以及损失模量 $E''$ 的值低,手感、穿戴感优异的浸渍成型物。

[0133] 本发明的一实施方式的浸渍成型物,在利用凝胶渗透色谱法测定浸渍成型物中可溶于四氢呋喃的溶胶成分所得的分子量分布中,还可具有重均分子量为500,000~1,500,000的峰。重均分子量为500,000~1,500,000的范围内检测到的峰的峰位置例如为500,000、600,000、700,000、800,000、900,000、1,000,000、1,200,000、1,300,000、1,400,000、1,500,000,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0134] 本发明的一实施方式的浸渍成型物,优选在利用凝胶渗透色谱法测定浸渍成型物中可溶于四氢呋喃的溶胶成分所得的分子量分布中,检测到重均分子量为3,000~80,000的峰以及重均分子量为500,000~1,500,000的峰。

[0135] 本发明的一实施方式的浸渍成型物,将浸渍成型物中所含的氯丁二烯系聚合物设为100质量%时,优选含有5~40质量%的重均分子量为3,000~80,000的氯丁二烯系聚合物。本发明的一实施方式的浸渍成型物,将氯丁二烯系聚合物设为100质量%时,例如可含有5、10、15、20、25、30、35、40质量%的重均分子量为5,000~50,000的氯丁二烯系聚合物,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0136] 本发明的一实施方式的浸渍成型物,将浸渍成型物中所含的氯丁二烯系聚合物设为100质量%时,优选含有60~95质量%的重均分子量为500,000~1,500,000的氯丁二烯系聚合物。本发明的一实施方式的浸渍成型物,将浸渍成型物中所含的氯丁二烯系聚合物

设为100质量%时,例如可含有60、65、70、75、80、85、90、95质量%的重均分子量为500,000~1,500,000的氯丁二烯系聚合物,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。

[0137] 本发明的浸渍成型物中可溶于四氢呋喃的溶胶成分的分子量分布,可通过将浸渍成型物切割成例如特定大小,在25℃的四氢呋喃中浸渍24小时,制成0.1%四氢呋喃溶液,针对该溶液利用凝胶渗透色谱法进行重均分子量测定来获得。GPC的测定条件可如实施例所记载。

[0138] 此外,分析对象为氯丁二烯系聚合物胶乳或氯丁二烯系聚合物胶乳组合物时,通过将氯丁二烯系聚合物胶乳或氯丁二烯系聚合物胶乳组合物溶解于四氢呋喃,利用同样的方法进行分析,也可求出氯丁二烯系聚合物胶乳或氯丁二烯系聚合物胶乳组合物中所含的氯丁二烯系聚合物胶乳中可溶于四氢呋喃的溶胶成分的分子量分布。

[0139] 本发明的浸渍成型物的制造中所使用的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物,可通过将上述2种以上重均分子量不同的氯丁二烯系聚合物胶乳混合来获得。通过使用2种以上重均分子量不同的氯丁二烯系聚合物胶乳,也可获得在分子量分布中检测到上述峰的氯丁二烯系聚合物胶乳。将2种以上的氯丁二烯系聚合物胶乳混合时,各氯丁二烯系聚合物胶乳的重均分子量可通过调整各氯丁二烯系聚合物胶乳的聚合中链转移剂种类及量等配方、聚合温度、聚合时间、聚合转化率等来控制。

[0140] 6.5浸渍成型物的形状

[0141] 浸渍成型物的厚度(例如最小厚度)可为0.01~0.50mm。浸渍成型物的厚度例如为0.01、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50mm,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。浸渍成型物的厚度可通过将成型模具浸渍于聚合物胶乳组合物中的时间、氯丁二烯系聚合物胶乳组合物中的固体成分浓度等来调整。欲减小浸渍成型物的厚度时,可缩短浸渍时间、或降低氯丁二烯系聚合物胶乳组合物中的固体成分浓度。

[0142] 如上所述,本发明的一实施方式的浸渍成型物具备优异的手感、穿戴感,并且无论是否添加硫化剂、硫化促进剂、交联剂,均可具有充分的断裂拉伸强度。

[0143] 含有以往的氯丁橡胶的胶乳已被用作手套、气球、靴子、导管等浸渍成型膜中的橡胶胶乳原料。另一方面,尤其医用橡胶手套用途中,倾向于寻求与使用天然橡胶、聚异戊二烯所得的浸渍成型物同样高的柔软性,期望浸渍成型物(膜)的手感、制成手套时的穿戴感(贴合感)改善的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,本发明的浸渍成型物具有与含有以往的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物同等的机械特性,具有优异的手感且制成手套时具有优异的穿戴感。

[0144] 由氯丁二烯系聚合物胶乳组合物获得的浸渍成型物也可含有硫或硫化促进剂。但是,上述浸渍成型物即使不含硫及硫化促进剂,也具有与由以往的氯丁二烯系聚合物胶乳获得的硫化浸渍成型物同等或更好的机械特性。因此,该氯丁二烯系聚合物胶乳组合物适合用作本实施方式的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物(浸渍成型体)的原料。

[0145] 7.浸渍成型物的制造方法

[0146] 本发明的含有氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物的制造方法可包括:

[0147] 成型步骤,将含有上述氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物利用浸渍凝固法并使用钙系凝固液进行成型,得到浸渍成型体;以及

[0148] 干燥步骤,对获得的浸渍成型体进行热干燥处理,得到浸渍成型物。

[0149] 制造本发明的一实施方式的浸渍成型体时的成型方法没有特别限定,可依常用方法进行成型。作为成型方法,例如可列举浸渍凝固法、单纯浸渍法、热敏浸渍法、电沉积法等。从容易制造、以及容易获得一定厚度的浸渍成型体的观点出发,可使用浸渍凝固法。具体而言,将涂覆有钙系凝固液的陶瓷成型模具浸渍在氯丁二烯系聚合物胶乳组合中,并使氯丁二烯系聚合物胶乳组合凝固。然后,通过浸出除去水溶性杂质后将其干燥,进而通过加热并硫化形成浸渍成型膜(橡胶覆膜),之后将浸渍成型膜进行脱模。由此,可得到膜状的浸渍成型体。

[0150] 另外,制造本发明的一实施方式的浸渍成型物的方法可具有将获得的浸渍成型体进行热干燥处理,并对未硫化的浸渍成型体进行硫化的步骤。热干燥温度根据氯丁二烯系聚合物胶乳组合物的组成适当设定即可,可为100~220℃、或120~180℃。热干燥温度例如为100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220℃,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。热干燥时间根据氯丁二烯系聚合物胶乳组合物的组成、未硫化成型体的形状等适当设定即可,可为10~300分钟。热干燥时间例如为10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300分钟,也可为此处所例示的任意2个数值之间的范围内。作为一例,本发明的一实施方式的浸渍成型物可为经在150℃下热干燥处理60分钟而得者。

[0151] [实施例]

[0152] 以下,基于实施例及比较例对本发明进行更详细地说明,但本发明并不限于这些实施例。此外,在下列涉及氯丁二烯系聚合物胶乳的合成的实施例中,除非另有说明,“质量份”是相对于乳化聚合开始前的氯丁二烯单体与2,3-二氯-1,3-丁二烯单体的合计100质量份的量。另外,“质量%”是相对于氯丁二烯系聚合物胶乳中所含的氯丁二烯系聚合物100质量%的量。

[0153] [合成例A1]

[0154] <氯丁二烯系聚合物胶乳的制备>

[0155] 在内容积40升的聚合罐中,添加氯丁二烯单体91质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯单体9质量份、正十二烷基硫醇0.02质量份、纯水76.5质量份、脂松香系歧化松香酸钾(水溶液、固体成分25%) (荒川化学工业(股)公司制、商品名:RONDIS K-25) 18质量份、氢氧化钾0.80质量份、 $\beta$ -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制) 0.50质量份。聚合开始前的水性乳化液的pH为13.2。添加过硫酸钾0.1质量份作为聚合引发剂,在聚合温度15℃、氮气气流下进行聚合。在聚合转化率达到83%的时点,加入作为聚合终止剂的二乙基羟胺0.01质量份以终止聚合,从而获得胶乳。

[0156] 将上述胶乳进行减压蒸馏,除去未反应的单体和部分水,从而获得固体成分60%的氯丁二烯系聚合物胶乳。

[0157] [合成例A2~A4]

[0158] 如下列表1所示变更2,3-二氯-1,3-丁二烯、作为链转移剂的正十二烷基硫醇的加入量、聚合温度、以及聚合转化率,除此以外,以与合成例A1同样的程序制备合成例A2~A4的氯丁二烯系聚合物胶乳样品。

[0159] [合成例B1]

[0160] <氯丁二烯系聚合物胶乳的制备>

[0161] 在内容积40升的聚合罐中,添加氯丁二烯单体91质量份、2,3-二氯-1,3-丁二烯单体9质量份、正十二烷基硫醇3.0质量份、纯水76.5质量份、脂松香系歧化松香酸钾(水溶液)(荒川化学工业(股)公司制、商品名:RONDIS K-25)18质量份、氢氧化钾0.80质量份、 $\beta$ -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)0.50质量份。聚合开始前的水性乳化液的pH为13.1。添加过硫酸钾0.1质量份作为聚合引发剂,在聚合温度30℃、氮气气流下进行聚合。在聚合转化率达到83%的时点,加入作为聚合终止剂的二乙基羟胺0.01质量份以终止聚合,从而获得胶乳。

[0162] 将上述胶乳进行减压蒸馏,除去未反应的单体,从而获得固体成分60%的氯丁二烯系聚合物胶乳。

[0163] [合成例B2~B8]

[0164] 如下列表1所示变更2,3-二氯-1,3-丁二烯、作为链转移剂的正十二烷基硫醇的加入量、聚合温度、以及聚合转化率,除此以外,以与合成例B1同样的程序制备合成例B2~B8的氯丁二烯系聚合物胶乳样品。

[0165] 使用得到的含有氯丁二烯系聚合物的氯丁二烯系聚合物胶乳,进行下列分析。

[0166] <各氯丁二烯系聚合物胶乳的重均分子量测定>

[0167] 将用甲醇从得到的含有氯丁二烯系聚合物的胶乳中析出的聚合物溶解在四氢呋喃中,制成0.1% THF(四氢呋喃)溶液,利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定溶出成分(溶胶成分)的重均分子量。检测到的峰可作为聚苯乙烯换算的重均分子量而获得,并在下列记载的条件下进行测定。

[0168] <利用凝胶渗透色谱法进行重均分子量测定>

[0169] 在下列条件下进行GPC测定。重均分子量以聚苯乙烯换算来求出。

[0170] • 凝胶渗透色谱(GPC)测定装置:东曹公司制凝胶渗透色谱仪(HLC-8320)

[0171] • 色谱柱:东曹公司制TSKgel ALPHA-M

[0172] • 洗提液:四氢呋喃(关东化学制)

[0173] • 洗提液流量:1.0ml/min

[0174] • 柱温:40℃

[0175] • 检测方法:差示折射率(RI)计

[0176] • 校准曲线:使用标准聚苯乙烯制作

[0177] <2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚量测定>

[0178] 将得到的氯丁二烯系聚合物胶乳冷冻干燥而得的氯丁二烯系聚合物的橡胶样品裁切成0.05mg的试验片,利用热解气相色谱质谱仪进行测定,求来自氯丁二烯的峰与来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的峰的面积比。使用来自氯丁二烯的峰与来自2,3-二氯-1,3-丁二烯的峰的面积比和2,3-二氯-1,3-丁二烯含量的校准曲线,求出氯丁二烯系聚合物中2,3-二氯-1,3-丁二烯的含量(质量%)。

[0179] <热解气相色谱质谱仪的测定>

[0180] 热解气相色谱质谱仪的测定条件如下所示。

[0181] 装置名:HP5890-II

[0182] 色谱柱:DB-5 0.25mm $\phi$ ×30m(膜厚1.0 $\mu$ m)

[0183] 柱温:50℃(5min)→10℃/min→150℃→25℃/min→300℃

- [0184] 注入口温度:250℃
- [0185] 检测器温度:280℃
- [0186] 检测器:FID[表1]

[0187]

| 表1       |                   | 合成例     |         |      |      |        |        |       |        |       |        |         |         |
|----------|-------------------|---------|---------|------|------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|---------|---------|
|          |                   | A1      | A2      | A3   | A4   | B1     | B2     | B3    | B4     | B5    | B6     | B7      | B8      |
| 聚合配方     | 氯丁二烯              | 91      | 100     | 90   | 100  | 91     | 91     | 100   | 91     | 91    | 91     | 90      | 100     |
|          | 2,3-二氯-1,3-丁二烯    | 9       | 0       | 10   | 0    | 9      | 9      | 0     | 9      | 9     | 9      | 10      | 0       |
|          | 正十二烷基硫醇           | 0.02    | 0.02    | 0.07 | 0.05 | 3.00   | 2.00   | 8.00  | 2.80   | 13.00 | 0.80   | 0.31    | 0.25    |
| 聚合条件     | 聚合温度              | 15      | 35      | 40   | 40   | 30     | 40     | 20    | 20     | 35    | 40     | 40      | 40      |
|          | 聚合率               | 83      | 90      | 90   | 90   | 83     | 88     | 86    | 85     | 78    | 90     | 90      | 90      |
| 氯丁二烯系聚合物 | 重均分子量             | 800,000 | 810,000 | ※    | ※    | 22,715 | 33,628 | 8,680 | 19,632 | 4,150 | 68,560 | 380,000 | 290,000 |
|          | 2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚量 | 9.5     | -       | 10.2 | -    | 9.6    | 9.3    | 9.4   | -      | 10.1  | 9.3    | 10.3    | -       |

※在通过凝胶渗透色谱测定得到的分子量分布中,未观测到重均分子量为3,000~80,000的峰

[0188] [实施例1]

[0189] 将合成例A1的氯丁二烯系聚合物胶乳与合成例B1的氯丁二烯系聚合物胶乳的合计设为100质量份时,以合成例A1样品80质量份及合成例B1样品20质量份的比率,使用桨叶以100rpm搅拌混合2分钟,从而获得实施例1的氯丁二烯系聚合物胶乳。

[0190] <氯丁二烯系聚合物胶乳的重均分子量测定>

[0191] 将使用甲醇从混合得到的含有氯丁二烯系聚合物的胶乳析出的聚合物溶解在四氢呋喃中,制成0.1% THF(四氢呋喃)溶液,进行四氢呋喃可溶成分的凝胶渗透色谱(GPC)测定,结果确认到重均分子量(Mw)为22,715的峰。此外,GPC测定的条件与上述各合成例中的重均分子量测定同样。

[0192] <氯丁二烯系聚合物胶乳中所含的氯丁二烯系聚合物的2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚量>

[0193] 对将混合后的氯丁二烯系聚合物胶乳冷冻干燥而得的氯丁二烯系聚合物橡胶中2,3-二氯-1,3-丁二烯的共聚量进行测定,结果为9.5质量%。由该分析值确认到氯丁二烯系聚合物中的2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚量与2,3-二氯-1,3-丁二烯的调配量(加入量)大致相关。此外,该测定的条件与上述各合成例中的热分解气相色谱测定同样。

[0194] <浸渍成型体(浸渍成型膜样品)的制备>

[0195] (氯丁二烯系聚合物胶乳组合物的制备)

[0196] 将氯丁二烯系聚合物胶乳的固体成分100质量份与水分散液混合,加入水将调配物的总固体成分浓度调整为30质量%,由此制备氯丁二烯系聚合物胶乳组合物。上述水分散液是将2型氧化锌2质量份、对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物(商品名“Nocrac PBK”、大内新兴化学工业(股)公司制)2质量份、二丁基二硫代氨基甲酸锌盐(商品名“Nocceler BZ”、大内新兴化学工业(股)公司制)2质量份、硫1质量份、 $\beta$ -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)0.1质量份、以及水10.7质量份使用陶瓷球磨机在20℃下混合16小时来制备。得到的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物,相对于氯丁二烯系聚合物胶乳的固体成分100质量份,含有2型氧化锌2质量份、对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物(商品名“Nocrac PBK”、大内新兴化学工业(股)公司制)2质量份、二丁基二硫代氨基甲酸(商品名“Nocceler BZ”、大内新兴化学工业(股)公司制)2质量份、硫1质量份、 $\beta$ -萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐(商品名“DEMOL N”、花王(股)公司制)0.1质量份、以及水。

[0197] (氯丁二烯系聚合物的浸渍成型膜的制备)

[0198] 将手掌周长7.5英寸的陶瓷制手术用手套模具(Shinko Co.,Ltd.制)在水62质量份、硝酸钙四水合物35质量份、以及碳酸钙3质量份混合而成的凝固液中浸渍1秒后取出。使其干燥3分钟后,在采用上述步骤制得的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物中浸渍2分钟。然后,利用45℃的流水清洗1分钟,在150℃下干燥60分钟,制备评价用浸渍成型物(手套状膜)。

[0199] <浸渍成型物的评价>

[0200] (膜厚)

[0201] 使用试验片厚度器(高分子计器(股)公司制、商品名:ASKER SDA-12)测定评价用膜中央部3处的厚度(膜厚),获得最小的厚度作为评价用膜的厚度。

[0202] (储能模量E'以及损失模量E'')

[0203] 裁切浸渍成型膜样品,制作条状试验片(宽度:4.5mm、长度:30mm)。使用得到的条

状试验片,根据非共振强制振动法进行拉伸动态粘弹性测定(夹头间:20mm)。测定条件设为静张力5gf、温度25℃、应变0.75% (振幅:0.15mm),测定频率10Hz区域的储能模量 $E'$ 及损失模量 $E''$ 。测定装置使用ORIENTEC(股)公司制DDV-25FP。结果如表2及表3所示。此外,试验片的厚度如表2及表3所记载,可为0.18~0.21mm。

[0204] (断裂拉伸强度)

[0205] 使用浸渍成型膜依据JIS K 6251测定断裂拉伸强度。结果如表2及表3所示。

[0206] <浸渍成型物的重均分子量测定>

[0207] 将含有该氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物裁切成2mm见方,将切好的浸渍成型物放入四氢呋喃20ml中溶解24小时,以制成0.1%溶液。之后,对得到的四氢呋喃可溶成分进行凝胶渗透色谱(GPC)测定。其结果确认到重均分子量( $M_w$ )为22,715的峰。此外,GPC测定的条件与上述各合成例中的重均分子量测定同样。结果如表2及表3所示。

[0208] <手套状浸渍成型物的手感评价>

[0209] 让5名受试者触摸所得到的浸渍成型物(手套状膜),通过触摸表面状态并使其拉伸、弯曲,来评价浸渍成型物的手感。评价根据以下基准进行,以四舍五入后的值表示各受试者评价的平均值。

[0210] (手感评价基准)

[0211] 3:极其柔软,触感也舒适,手感优异。

[0212] 2:柔软,触感上无实用问题,手感良好。

[0213] 1:感觉不到柔软感,触感有点硬,手感不好。

[0214] <手套状浸渍成型物的穿戴感评价>

[0215] 让5名受试者实际戴上得到的手套状浸渍成型物,着眼于与手的密合性(贴合感)、剥离后的变形程度来评价穿戴性。评价根据以下基准进行,以四舍五入后的值表示各受试者评价的平均值。

[0216] (穿戴感评价基准)

[0217] 3:穿戴时的贴合感优异,使用性良好,穿脱后立即(5分钟以内)恢复原状,穿戴感优异。

[0218] 2:有一定的贴合感,穿脱后需要时间(5分钟以上)恢复原状,实用上没问题,穿戴感良好。

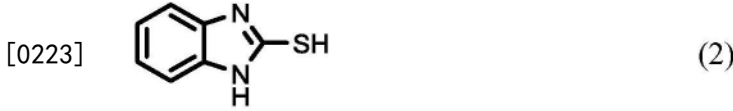
[0219] 1:感觉不到贴合感,穿脱后浸渍成型物变形,穿戴感不好。

[0220] [实施例2~11、比较例1~6]

[0221] 将氯丁二烯系聚合物胶乳组合物的调配配方变更为下列表2、3所示的条件,除此以外,与实施例1同样地制备浸渍成型物,制造各浸渍成型膜样品并进行评价。实施例2~3以及9、10、比较例1~3、6不含重均分子量3,000~80,000的低分子量氯丁二烯系聚合物,或改变浸渍成型物中所含的重均分子量3,000~80,000的低分子量氯丁二烯系聚合物的种类,或浸渍成型物仅含有低分子量氯丁二烯系聚合物。实施例4、5以及比较例4、5中,改变浸渍成型物中所含的各氯丁二烯系聚合物胶乳的种类及混合比。实施例6中,未使用实施例1~5等的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物中所含的作为硫化促进剂的二丁基二硫代氨基甲酸及作为硫化剂的硫,得到浸渍成型物。实施例7中,未使用硫化促进剂及硫,相对于氯丁二烯系聚合物100质量份添加1质量份的下列化学式(2)表示的芳香杂环系化合物(2-巯基苯并

咪唑、商品名“Nocrac MB”、大内新兴化学工业(股)公司制)作为其他试剂。实施例8及比较例2中,未使用硫化促进剂及硫,作为组合物中所含的氯丁二烯系聚合物使用未共聚有2,3-二氯-1,3-丁二烯的氯丁二烯系聚合物。实施例11中,改变具有交联效果的氧化锌的添加量。

[0222] [化2]



[0224] [表2]

[0225]

| 表2                            | 实施例                     |    |        |    |       |    |       |    |       |    |       |    |       |    |       |    |       |    |       |    |       |    |
|-------------------------------|-------------------------|----|--------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|
|                               | 1                       |    | 2      |    | 3     |    | 4     |    | 5     |    | 6     |    | 7     |    | 8     |    | 9     |    | 10    |    | 11    |    |
|                               | A1                      | B1 | A1     | B2 | A1    | B3 | A1    | B1 | A1    | B1 | A1    | B1 | A1    | B1 | A1    | B1 | A1    | B4 | A1    | B5 | A1    | B6 |
| 氯丁二烯系<br>聚合物胶乳                | 各胶乳混合比                  |    | 质量%    |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    |
|                               | 重均分子量<br>3,000~80,000的峰 |    | g/mol  |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    |
| 氯丁二烯系<br>聚合物胶乳<br>组合物调配<br>配方 | 2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚量       |    | 质量%    |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    | 质量%   |    |
|                               | 氯丁二烯系聚合物                |    | 质量份    |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    |
|                               | 金属氧化物                   |    | 质量份    |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    |
|                               | 抗老化剂                    |    | 质量份    |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    |
|                               | 硫化剂                     |    | 质量份    |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    |
| 芳香杂环系<br>化合物                  | Nocceler BZ             |    | 质量份    |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    |
|                               | Nocrac MB               |    | 质量份    |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    | 质量份   |    |
| 浸渍成型物                         | 膜厚                      |    | mm     |    | mm    |    | mm    |    | mm    |    | mm    |    | mm    |    | mm    |    | mm    |    | mm    |    | mm    |    |
|                               | 重均分子量<br>3,000~80,000的峰 |    | g/mol  |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    | g/mol |    |
|                               | 动态粘性                    |    | MPa    |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    |
|                               | 损失模量E''                 |    | MPa    |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    |
|                               | 机械物性                    |    | 断裂拉伸强度 |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    | MPa   |    |
| 浸渍成型物<br>(手套状膜)               | 手感                      |    | 3      |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    |
|                               | 穿戴感                     |    | 3      |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    | 3     |    |

[0226] [表3]

[0227]

| 表3                            |                         | 比较例     |      |      |        |        |      |      |      |      |      |        |      |
|-------------------------------|-------------------------|---------|------|------|--------|--------|------|------|------|------|------|--------|------|
|                               |                         | 1       |      | 2    |        | 3      |      | 4    |      | 5    |      | 6      |      |
| 氯丁二烯系<br>聚合物胶乳                | 合成例                     | A1      | -    | A2   | -      | A1     | B1   | A3   | B7   | A4   | B8   | -      | B1   |
|                               | 各胶乳混合比                  | 100     | 0    | 100  | 0      | 50     | 50   | 70   | 30   | 50   | 50   | -      | 100  |
|                               | 重均分子量<br>3,000~80,000的峰 | ※       |      | ※    |        | 22,715 |      | ※    |      | ※    |      | 22,715 |      |
|                               | 质量%                     | 9.5     |      | -    |        | 9.6    |      | 10.2 |      | -    |      | 9.6    |      |
|                               | g/mol                   |         |      |      |        |        |      |      |      |      |      |        |      |
| 氯丁二烯系<br>聚合物胶乳<br>组合物调配<br>配方 | 2,3-二氯-1,3-丁二烯共聚量       | 质量%     |      |      |        |        |      |      |      |      |      |        |      |
|                               | 氯丁二烯系聚合物                | 质量份     | 100  | 100  | 100    | 100    | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100    | 100  |
|                               | 金属氧化物                   | 质量份     | 2.0  | 2.0  | 2.0    | 2.0    | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0    | 2.0  |
|                               | 抗氧化剂                    | 质量份     | 2.0  | 2.0  | 2.0    | 2.0    | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0    | 2.0  |
|                               | 硫化剂                     | 质量份     | 1.0  | -    | 1.0    | 1.0    | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 1.0    | 1.0  |
|                               | 硫化促进剂                   | 质量份     | 2.0  | -    | 2.0    | 2.0    | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0    | 2.0  |
| 浸渍成型物                         | 芳香杂环系<br>化合物            | 质量份     | -    | -    | -      | -      | -    | -    | -    | -    | -    | -      | -    |
|                               | 膜厚                      | mm      | 0.20 | 0.18 | 0.19   | 0.21   | 0.18 | 0.21 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18   | 0.18 |
| 浸渍成型物<br>(手套状膜)               | 重均分子量<br>3,000~80,000的峰 | g/mol   | ※    | ※    | 22,715 | ※      | ※    | ※    | ※    | ※    | ※    | ※      | ※    |
|                               | 动态粘性                    | 储能模量E'  | 3.47 | 3.72 | 2.45   | 2.45   | 3.63 | 3.40 | 3.40 | 3.40 | 3.40 | 3.40   | 3.40 |
|                               | 机械物性                    | 损失模量E'' | 0.28 | 0.31 | 0.40   | 0.40   | 0.26 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35   | 0.35 |
|                               | 手感                      | 断裂拉伸强度  | 24.5 | 28.9 | 13.2   | 19.1   | 19.1 | 22.8 | 22.8 | 22.8 | 22.8 | 22.8   | 22.8 |
|                               | 穿戴感                     | 1       | 1    | 3    | 1      | 3      | 1    | 3    | 1    | 3    | 1    | 3      |      |
|                               | 穿戴感                     | 3       | 3    | 1    | 1      | 3      | 1    | 3    | 1    | 3    | 1    | 3      |      |

※在通过凝胶渗透色谱测定得到的分子量分布中,未观测到重均分子量为3,000~80,000的峰

[0228] 由上述表2、3可知,实施例1~11的本发明的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物(浸渍成型膜),在拉伸动态粘弹性测定中储能模量E'以及损失模量E''的值低,具有充分的断裂拉伸强度,且浸渍成型物(浸渍成型膜)的手感、制成手套时的穿戴感优异。

[0229] 比较例1的浸渍成型物不具有低分子量的峰,据认为由于交联度的影响强烈,因此储能模量高。结果浸渍成型膜的手感差。

[0230] 比较例2的浸渍成型物不具有低分子量的峰,且未共聚2,3-二氯-1,3-丁二烯,据认为即使未添加硫化促进剂及硫,氯丁二烯系聚合物的交联度、结晶性的影响强烈,因此储能模量高。结果浸渍成型膜的手感差。

[0231] 比较例3的浸渍成型物中,具有低分子量的峰的氯丁二烯系聚合物的比率高,据认为由于粘性项的影响强烈,因此损失模量高。其结果穿戴感变差。

[0232] 比较例4的浸渍成型物不具有低分子量的峰,据认为由于交联度的影响强烈,因此储能模量高。结果浸渍成型膜的手感差。

[0233] 比较例5的浸渍成型物不具有低分子量峰,且含有较低分子量的氯丁二烯系聚合物的胶乳的比率高,据认为由于交联度的影响强烈,因此储能模量高,且由于粘性项的影响强烈,因此损失模量高。结果手感以及穿戴感变差。

[0234] 比较例6中,用于获得浸渍成型物的氯丁二烯系聚合物胶乳组合物中的氯丁二烯系聚合物仅为低分子量的氯丁二烯系聚合物,因此浸渍成型物较脆,无法获得足以评价各物性的强度的浸渍成型物。

[0235] 另外,从使用合成例B2~B3及B5、B6的实施例2~3及实施例9、10可知,低分子量区域的重均分子量的值会影响储能模量的值,有重均分子量越大,储能模量的值越高的倾向。另外,如实施例6所示,不含硫化促进剂、硫时,例如相较于实施例1,储能模量及损失模量的值略低,但可获得具有充分的强度,手感、穿戴感优异的浸渍成型物。由上可知,确认到本发明的氯丁二烯系聚合物的浸渍成型物,无论是否添加硫化剂及硫化促进剂,均具有优异的手感,且制成手套时展现出优异的穿戴感。